

pc. 8282 ②

⑩ 日本国特許庁(JP) ⑪ 特許出願公開
⑫ 公開特許公報(A) 昭60-150614

⑬ Int.Cl.⁴ 識別記号 庁内整理番号 ⑭ 公開 昭和60年(1985)8月8日
H 01 F 41/22 7354-5E
C 30 B 23/02 6542-4G
審査請求 未請求 発明の数 1 (全4頁)

⑮ 発明の名称 磁性薄膜の製造方法

⑯ 特 願 昭59-6134

⑰ 出 願 昭59(1984)1月17日

⑱ 発 明 者 五 味 学 市川市菅野6-10-3
⑲ 発 明 者 阿 部 正 紀 東京都大田区西横町9-6-705
⑳ 出 願 人 日本板硝子株式会社 大阪市東区道修町4丁目8番地
㉑ 代 理 人 弁理士 土 屋 勝 外1名

明 細 書

1. 発明の名称
磁性薄膜の製造方法

2. 特許請求の範囲

所定の基板上に非晶質の希土類鉄ガーネット薄膜を気相成長法により形成し、上記非晶質の希土類鉄ガーネット薄膜上に保護膜を形成し、次いで熱処理を行うことにより上記非晶質の希土類鉄ガーネット薄膜を結晶化させることを特徴とする磁性薄膜の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、磁性薄膜の製造方法に関し、より詳細には磁気記録及び光熱磁気記録材料として用いて好適な希土類鉄ガーネット薄膜の製造方法に関する。

近年、希土類鉄ガーネット $R_x(Fe, Ni)_yO_z$ (R : 希土類元素、 M : Al^{3+} 、 Ca^{2+} 、 Sc^{3+} 、 Ti^{3+} 、 $(Ca^{2+}+Ti^{3+})$ など) の R の一部を Bi で置換した鉄ガーネット $R_{x-1}Bi(Fe, Ni)_yO_z$ が注目されている。この Bi 置換希土類鉄ガーネットは、

R の一部を Bi で置換することにより、吸収係数 α をあまり大きくすることなくファラデー回転角 θ_F を大きくすることができるという性質を有し、光熱磁気記録材料として一般に優れたものである。

このような性質を有する Bi 置換希土類鉄ガーネットの光熱磁気記録材料としての性能を高めるためには、 Bi 置換量 x を大きくしてファラデー回転角 θ_F を大きくすればよいが、従来の液相エピタキシャル法等の製造方法では Bi 置換量 x が大きい Bi 置換希土類鉄ガーネット薄膜を製造することは困難であった。

本発明者等は、特願昭58-216750号において、固相限界(十二面体位置の50%)まで Bi が固相している高濃度 Bi 置換希土類鉄ガーネット単結晶薄膜をスパッタリング法により GGG 基板上にエピタキシャル成長させることのできる磁性薄膜の製造方法を提案した。しかし、この製造方法は、用いることのできる基板が GGG 基板に限定されてしまう点で不利であるため、例えばガラス基板等の非晶質基板上に高濃度 Bi 置換

土類鉄ガーネット薄膜を形成すること できる製造方法が望まれていた。

このような要求は上記以外の 土類鉄ガーネット薄膜についても従来からあり、種々の試みがなされている。しかしながら、現在までに得られている薄膜はその面と平行な方向に磁化が存在する多結晶の面内磁化膜であり、磁気記録及び光熱磁気記録材料として好ましい垂直磁化膜は未だ得られていない。また特に Bi 置換希土類鉄ガーネット垂直磁化膜を非晶質基板の上に形成する試みは全くなされていないのが現状である。

本発明は、上述の問題にかんがみ、良好な垂直磁化特性を有する Bi 置換希土類鉄ガーネット薄膜等の希土類鉄ガーネット薄膜を非晶質基板等の種々の基板上に形成することのできる磁性薄膜の製造方法を提供することを目的とする。

即ち、本発明に係る磁性薄膜の製造方法は、所定の基板上に非晶質の希土類鉄ガーネット薄膜を気相成長法により形成し、上記非晶質の希土類鉄ガーネット薄膜上に保護膜を形成し、次いで熱処

理を行うことにより上記非晶質の 土類鉄ガーネット薄膜を結晶化させるようにしている。このようにすることによって、結晶化のための熱処理による悪影響を防止することができ、極めて良好な垂直磁化特性を有する磁性薄膜を製造することができる。また磁性薄膜を形成すべき基板の材質を種々に選ぶことができるので、製造上極めて好都合である。

以下本発明に係る磁性薄膜の製造方法を (Y, Bi), (Fe, Al), 0.1, 0.1 で表される Bi 置換希土類鉄ガーネットの薄膜の製造に適用した一実施例につき図面を参照しながら説明する。なおこの (Y, Bi), (Fe, Al), 0.1, 0.1 は、イットリウム鉄ガーネット Y, Fe, 0.1, 0.1 (YIG) において、Y の一部を Bi で置換すると共に Fe の一部を Al で置換したものであり、前者は吸収係数 α をあまり増大することなくファラデー回転角 θ_F を高め、後者は吸収係数 α を減少させると共に飽和磁化を小さくして垂直磁化膜を得られやすくし、またキュリー温度も下げることが知られている。

まず第1A図に示すように、高周波 (RF) スパッタリング装置のステンレス製の電極板 (試料台) 1 の上に石英ガラス基板 2 を設置すると共に、電極板 3 に第1のターゲット 4 を取り付け、なおこの第1のターゲット 4 は、組成式 $\text{Bi}_{0.1}\text{Y}_{0.9}\text{Fe}_{0.9}\text{Al}_{0.1}\text{O}_{1.9}$ で表される多結晶状の鉄ガーネットの円盤状の焼結体から成る。

次にスパッタリング装置内を所定の真空度に排気した後、このスパッタリング装置内に Ar と O_2 との混合ガス (Ar : O_2 = 9 : 1) を 7 Pa 程度まで導入する。真空度が安定した状態で、電極板 1 と電極板 3 との間に所定の高周波電圧を印加してグロー放電を開始させる。この放電で生じた Ar⁺ イオンは第1のターゲット 4 の裏面をスパッタし、このスパッタにより上記第1のターゲット 4 から Bi, Y, Fe, Al, O 等の原子が飛出する。これらの飛出した原子は、電極板 1 を介してヒータ 5 により例えば 440℃ に加熱されている石英ガラス基板 2 上に被着し、この石英ガラス基板 2 上に (Y, Bi), (Fe, Al), 0.1, 0.1 の非晶質薄膜 (以下薄膜

と称する) 6 が形成される。なおスパッタに用いる電力を 110 W とし、またスパッタ時間を 2 時間 30 分とした場合、得られた薄膜 6 の厚さは 0.8 μm であった。

次に第1B図に示すように、電極板 1 に取り付けられている第1のターゲット 4 を SiO₂ から成る第2のターゲット 7 と交換した後、再びスパッタリング装置内を所定の真空度に排気し、次にこのスパッタリング装置内に Ar と O_2 との混合ガス (Ar : O_2 = 9 : 1) を 7 Pa 程度まで導入する。真空度が安定した状態で、電極板 1 と電極板 3 との間に所定の高周波電圧を印加してグロー放電を開始させる。この結果、薄膜 6 上に SiO₂ 膜 8 が形成される。なおこの際、石英ガラス基板 2 は室温に保持する。またスパッタに用いる電力を 200 W とし、またスパッタ時間を 30 分とした場合、得られた SiO₂ 膜 8 の厚さは 0.5 μm であった。

次に上述 ように形成された石英ガラス基板 2、薄膜 6 及び SiO₂ 膜 8 から成る三層構造の試料を

空気中において700℃、3時間の条件で熱処理して磁性薄膜製造を終了する。

なお本実施例においては、SiO₂膜8から成る保護膜の存在によって上記熱処理中に薄膜6中に含有されているBi等の薄膜構成原子が外方拡散（アウトディフュージョン）すること及び膜面の荒れを防止することができると共に、薄膜6の結晶粒の成長を抑えることができる。

上述の実施例により製造された薄膜6の結晶性をX線回折により調べたところ、優勢方位のない多結晶であることが判明した。しかし、光学顕微鏡による観察の結果、多結晶であるにもかかわらず薄膜6は唐草模様状及びバブル状の磁区構造を有し、また次のような優れた特性を有する極めて良好な垂直磁化膜であることが測定によって明らかにされた。

即ち、第2図に示すように、膜面に垂直な方向の磁界Hに対する薄膜6のファラデー回転角 θ_F のヒステリシス特性を測定したところ、角形性が良好なループが得られ、磁気トルク測定から垂直

磁化膜であることが判明した。またファラデー回転角 θ_F は約1.5°と極めて大きく、また保磁力H_cも約200 Oeと十分に大きい。このように、薄膜6は磁気記録材料として極めて好ましい性質を有していることがわかる。なお第2図に示すような優れた特性を有する垂直磁化膜が得られることから、薄膜6中にはより大きな垂直磁気異方性を賦与するBiが固溶限界程度まで固溶していることが推定される。なお第2図において、ファラデー回転角 θ_F 測定用の光源としては、He-Neレーザー（波長6328Å）を用いた。また測定は、上記薄膜6に光を透過させて行った。

上述の実施例においては、薄膜6を形成すべき基板として石英ガラス基板2を用いたが他の種類のガラス基板等の非晶質基板を用いてもよいことは勿論、例えば食塩、半導体、絶縁体等の結晶性基板を用いてもよい。また保護膜としては、例えば700℃程度の高温で薄膜6と反応しなければSiO₂膜8以外の膜でもよく、例えばZnO、TiO₂、CoO等の酸化物、Si、N等の窒化物、Ba、Pb、

Ca、F等のフッ化物等の膜を用いてもよい。なお保護膜の膜厚は500Å以上であるのが好ましい。

また上述の実施例においては、磁性薄膜及び保護膜を形成するのにスパッタ法を用いたが、例えば蒸着法、CVD法、イオンプレーティング法等の他の気相成長法を用いてもよい。なお保護膜（SiO₂膜、TiO₂膜等）はいわゆる熱分解焼付法によって形成することも可能である。ここで非晶質磁性薄膜の膜厚は5μm以下であるのが好ましい。

また非晶質磁性薄膜は希土類鉄ガーネットであれば磁性薄膜となるが、十二面体位置の20%以上がBiに置換されたBi置換希土類鉄ガーネットであれば磁気異方性が増し好ましい。

さらに上述の実施例においては、熱処理条件を700℃、3時間としたが、これに限定されるものではなく必要に応じて変更することができる。しかし、熱処理温度が低すぎると結晶化の程度が小さいので、500℃以上の温度で熱処理するのが好ましい。また薄膜6を形成するときの基

板温度も実施例の温度に限定されるものではなく形成される薄膜6が非晶質であれば他の温度でもよいが、500℃以下であるのが好ましい。

なお上述の実施例においては、非晶質の希土類鉄ガーネット薄膜の形成にスパッタ法を用い、その第1のターゲットの材料として組成式Bi_xY_{1-x}Fe_{0.8}Al_{0.2}O₁₂で表される多結晶状の鉄ガーネットを用いたが、ターゲット組成はこれに限定されるものではなく、例えば上述の組成式に含まれる元素をそれぞれ含む混合物であってもよい。より一般的には、(Bi_{1-x}O_x)₂(R₂O₃)₂(Fe_{0.8}O_{0.2})(R₂O₃)₂で表されるような少なくともBi原子、Fe原子及び希土類原子を含む酸化物から成る材料を用いることができる。ここで、0<x≤3/2、0<y≤3/2、0<z≤5/2、0≤u≤5/2である。またRはY、Sm等の希土類元素であり、MはAl³⁺、Ga³⁺、Sc³⁺、Ti⁴⁺、(Co³⁺+Ti⁴⁺)等である。

以上述べたように、本発明に係る磁性薄膜の製造方法によれば、得られる希土類鉄ガーネット薄

膜は所定の基板上に形成された非晶質 土類鉄
ガーネット薄膜を熱処理により結晶化したもので
あり、またこの膜の結晶化 ための熱処理によ
る影響を上記非晶質土類鉄ガーネット薄膜上に形成
した保護膜により防止することができるので、極
めて良好な垂直磁化特性を有する磁性薄膜を製造
することができる。また磁性薄膜を形成すべき基
板の材質を種々に選ぶことができるので、製造上
極めて好都合である。

4. 図面の簡単な説明

第1A図及び第1B図は本発明に係る磁性薄膜
の製造方法の一実施例をその実施に用いた高周波
スパッタリング装置と共に工程順に示す断面図、
第2図は本発明に係る磁性薄膜の製造方法の一実
施例により製造された $(Y,Bi)_2(Fe,Al)_2O_{12}$
薄膜のヒステリシス特性を示すグラフである。

なお図面に用いた符号において、

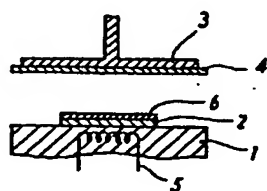
- 1 電極板（試料台）
- 2 石英ガラス基板
- 3 電極板

- 4 第1のターゲット
- 5 ヒータ
- 6 $(Y,Bi)_2(Fe,Al)_2O_{12}$ 薄膜
- 7 第2のターゲット
- 8 SiO_2 膜

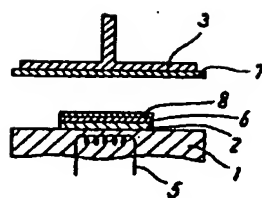
である。

代理人 土屋 勝
常 包 芳 男

第1A図



第1B図



第2図

